

PC-7245
PCT/JP 2004/017534

22. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 日
Date of Application:

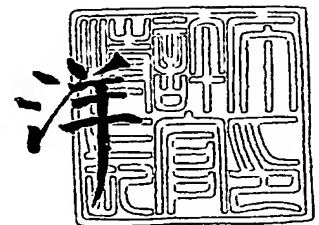
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 1 5 6 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 1 5 6 3]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 8 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 9 1 1 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 J15475A1
【提出日】 平成15年12月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/022
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 鷺尾 泰史
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 斎藤 宏二
【特許出願人】
 【識別番号】 000220239
 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100106909
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 棚井 澄雄
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106057
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳井 則子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0117103

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) (a) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルから誘導される構成単位 6
1～90質量%と、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位
とを有する樹脂成分、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、

(C) 光重合開始剤、及び

(D) 有機溶剤、

を含有することを特徴とする厚膜用ホトレジスト組成物。

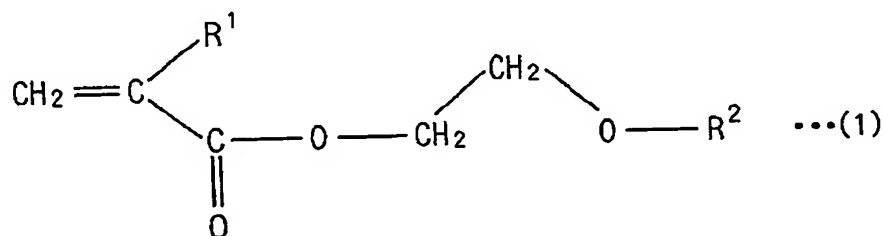
【請求項 2】

前記(A)成分中の前記構成単位(b)が、1質量%以上、10質量%未満であること
を特徴とする請求項1に記載の厚膜用ホトレジスト組成物。

【請求項 3】

前記(A)成分が、(c) 下記一般式(1)で表されるラジカル重合性化合物から誘導
される構成単位を有することを特徴とする請求項1または2に記載の厚膜用ホトレジスト
組成物。

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数1～4のアル
キル基を示す。)

【請求項 4】

前記(D)成分がメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンから選ばれる1種以上
を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の厚膜用ホトレジスト組
成物。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の厚膜用ホトレジスト組成物を用いてレジストパタ
ーンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】厚膜用ホトレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、厚膜用ホトレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、精密微細加工技術の主流となっているホットファブ리케이션とは、感光性樹脂組成物を加工物表面に塗布して塗膜を形成し、ホトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチング及び／又は電気メッキを主体とするエレクトロフォーミングを行って、半導体パッケージ等の各種精密部品を製造する技術の総称である。

近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、半導体パッケージの高密度実装技術が進み、パッケージの多ピン薄膜実装化、パッケージサイズの小型化、フリップチップ方式による2次元実装技術、3次元実装技術に基づいた実装密度の向上が図られている。このような高密度実装技術においては、接続端子として、例えば、パッケージ上に突出したバンプ等の突起電極（実装端子）や、ウエーハ上のペリフェラル端子から延びる再配線と実装端子とを接続するメタルポストなどが基板上に高精度に配置される。

【0003】

上記のようなホットファブ리케이션に使用される材料として厚膜用ホトレジスト組成物がある。厚膜用ホトレジスト組成物は、厚膜レジスト層を形成するものであり、例えば、メッキ工程によるバンプやメタルポストの形成などに用いられている。

バンプやメタルポストは、例えば、支持体上に膜厚約20 μ mの厚膜レジスト層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像して、バンプやメタルポストを形成する部分が選択的に除去（剥離）されたレジストパターンを形成し、この除去された部分（非レジスト部）に銅などの導体をメッキによって埋め込んだ後、その周囲のレジストパターンを除去することにより形成することができる。

厚膜用ホトレジストとしては、バンプ形成用や配線形成用として用いられるキノンジアジド基含有化合物を有するポジ型感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

また、下記特許文献2には、厚膜用にも使用可能なネガ型ホトレジスト組成物が記載されている。

【特許文献1】特開2002-258479号公報

【特許文献2】特開平8-78318号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のネガ型の厚膜用のホトレジスト組成物においては、アルカリ現像性が十分ではないという問題があった。ここでアルカリ現像性とは、アルカリ現像後に露光部と未露光部とのコントラストが十分ではないことをいう。アルカリ現像性が低下すると、解像性の低下や現像後に残るレジストパターンの密着性が低下することがあり、不都合である。

なお、通常の半導体用途等の薄膜用のレジスト組成物を用いた場合にアルカリ現像性が良好であったとしても、厚膜レジスト層を形成した場合も同様の評価が得られるか否かは予測できないのが通常である。

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ネガ型の厚膜用ホトレジスト組成物において、アルカリ現像性を向上させることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

第1の発明は、(A) (a) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルから誘導される構成単位61～90質量%と、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位とを有する樹脂成分、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、

(C) 光重合開始剤、及び

(D) 有機溶剤、

を含有することを特徴とする厚膜用ホトレジスト組成物である。

第2の発明は、本発明の厚膜用ホトレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

なお、本特許請求の範囲及び明細書において、「構成単位」とは、重合体(樹脂)を構成するモノマー単位を示す。

また、(メタ) アクリル酸はメタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。また、(メタ) アクリレートはメタクリレートとアクリレートの一方あるいは両方を示す。

【発明の効果】

【0007】

本発明においては、ネガ型の厚膜用ホトレジスト組成物において、アルカリ現像性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

[厚膜用ホトレジスト組成物]

(A) 成分

・ (a) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルから誘導される構成単位

(A) 成分においては、構成単位(a)を61～90質量%(好ましくは65～75質量%)含むことにより、アルカリ現像性を向上させることができ、その結果、解像性、密着性が向上する。また、現像残渣も低減できる。さらに、後述する(B)成分や有機溶剤

(D)との相溶性を向上させることができる。また、厚膜のレジストパターンを形成する場合であっても高感度を得られる。61質量%以上とすることにより、当該効果が十分に得られ、90質量%以下とすることにより、前記構成単位(b)等の他の構成単位とのバランスをとることができるとともに、レジストパターンの硬度が大きくなりすぎてレジストパターン形成後のメッキ等の衝撃やサーマルショック等により、パターンにクラックが入ることを抑制できる。

【0009】

当該構成単位を誘導する(メタ)アクリル酸環状アルキルエステルの例としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。好ましくはジシクロペンタニル(メタ)アクリレートである。

【0010】

・ (b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位

当該構成単位を誘導する水酸基を有するラジカル重合性化合物としては、例えばアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等を挙げることができる。中でも、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)が好ましい。

【0011】

(A) 成分中、構成単位 (b) は 1 質量%以上、10 質量%未満、好ましくは 3～9 質量%とされる。

1 質量%以上とすることにより溶解性を適度にコントロールすることができる。10 質量%未満とすることによりレジストパターンのアルカリ現像後の膜減りを防ぐことができる。また、膜減りの防止により、解像性を向上させることができる。

【0012】

・不飽和カルボン酸から誘導される構成単位 (d)

(A) 成分においては、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位 (d) を有することが好ましい。

当該構成単位を誘導する不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；モノ (2- (メタ) アクリロイルオキシ) エチルサクシネート、モノ (2- (メタ) アクリロイルオキシ) エチルマレエート、モノ (2- (メタ) アクリロイルオキシ) エチルフタレート、モノ (2- (メタ) アクリロイルオキシ) エチルヘキサヒドロフタレート、等、(メタ) アクリル酸などにジオールを介してジカルボン酸を縮合させたものの他、不飽和ジカルボン酸のモノエステル等が好適なものとして挙げられる。

好ましくはアクリル酸、メタクリル酸であり、さらに好ましくはメタクリル酸である。

(A) 成分中の構成単位 (d) の割合は、1～40 重量%であることが好ましい。1 重量%以上とすることにより、解像性の低下や膜減りの発生等を抑制することができる。

【0013】

・他のラジカル重合性化合物から誘導される構成単位

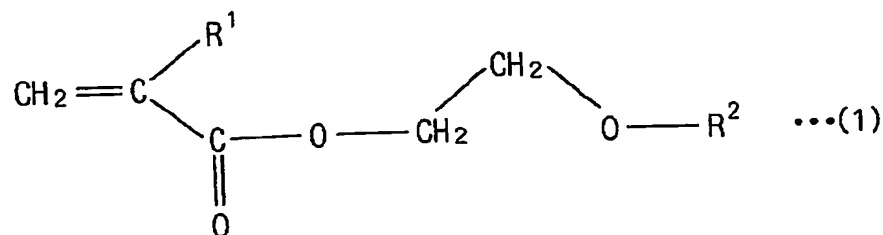
(A) 成分は前記必須とする構成単位 (a)、構成単位 (b)、及び任意成分である上記構成単位 (d) の他に、これらと共重合可能な、これら以外の他のラジカル重合性化合物から誘導される構成単位 (以下、「他の構成単位」と略記する。) を含んでいてもよい。この構成単位の割合は、例えば (A) 成分中、1～37 質量%、好ましくは 1～20 質量%とされる。

【0014】

特に、他の構成単位として、(c) 下記一般式 (1) で表されるラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を用いると、アルカリ現像性の向上、剥離性向上 (バンプ等を形成するとき、レジストパターンを形成後、メッキした後に、レジストパターンを剥離するときの剥離のしやすさ) の点で好ましい。

【0015】

【化1】



【0016】

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

【0017】

前記 R^1 は水素原子またはメチル基であり、いずれでもよいが、水素原子が好ましい。
 R^2 は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基 (直鎖、分岐のいずれでもよい) であつ

て、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基であるが、メチル基、エチル基が好ましく、エチル基が好ましい。

【0018】

他の構成単位としては、下記に例示する様に構成単位(c)以外のものを用いることもできる。構成単位(c)以外の他の構成単位を誘導するモノマーの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を挙げることができる。

中でも *n*-ブチル(メタ)アクリレートが(A)成分のガラス転移点を調整する点で好ましい。

【0019】

(A)成分の質量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の質量平均分子量)は10,000~50,000、好ましくは15,000~30,000とされる。

また、(A)成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

(A)成分は、好適には上記必須の構成単位と、必要により任意の構成単位を有する共重合体である。

(A)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、常法によりラジカル重合することによって得られる。

【0020】

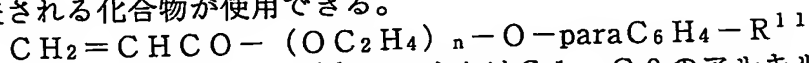
(B)成分

(B)成分としては、熱重合もしくは光重合するものであれば特に限定はされないが、以下のような例を挙げることができる。

【0021】

エチレン性不飽和二重結合が1つの重合性化合物：

(A)成分を合成する際に使用するラジカル重合性の化合物(モノマー)を使用することができるが、好ましくはメタクリル酸及びアクリル酸のモノエステルとして、次式で表される化合物が使用できる。



(但し、 $n=0\sim 8$ 、 R^{11} はHまたはC1~C9のアルキル基)

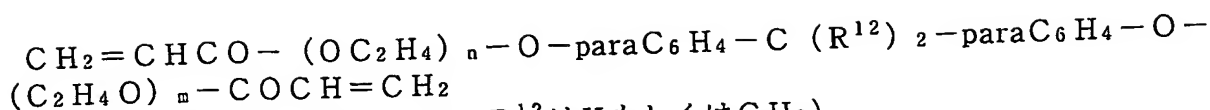
これらの具体例として、市販品のアロニックスM-101($n=2$ 、 $\text{R}^{11}=\text{H}$)、同M-102($n=4$ 、 $\text{R}^{11}=\text{H}$)、同M-111($n=1$ 、 $\text{R}^{11}=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-113($n=4$ 、 $\text{R}^{11}=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-114($n=8$ 、 $\text{R}^{11}=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-117($n=2, 5$ 、 $\text{R}^{11}=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$) (以上東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R-564($n=2, 3$ 、 $\text{R}^{11}=\text{H}$) (日本化薬(株)製)が挙げられる。

その他の類似化合物として、市販品のKAYARAD TC-110S、同TC-120S (日本化薬(株)製)、V-158、V-2311 (大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0022】

エチレン性不飽和二重結合が2つの重合性化合物：

2価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステルである2官能(メタ)アクリレートをを用いることができる。2官能(メタ)アクリレートの好ましい例としては、次式で示される化合物が挙げられる。

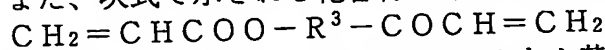


(但し $n=0\sim 8$ 、 $m=0\sim 8$ 、 R^{12} は H もしくは CH_3)

これらの具体例として、市販品のアロニックス M-210 ($n\div 2$ 、 $m\div 2$ 、 $\text{R}^2=\text{C}$
 H_3) (東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD R-551 ($n+m\div 4$ 、 $\text{R}^2=\text{C}$
 H_3)、同 R-712 ($n+m\div 4$ 、 $\text{R}^2=\text{H}$) (以上日本化薬 (株) 製) が挙げられる。

【0023】

また、次式で示される化合物も好適に使用できる。

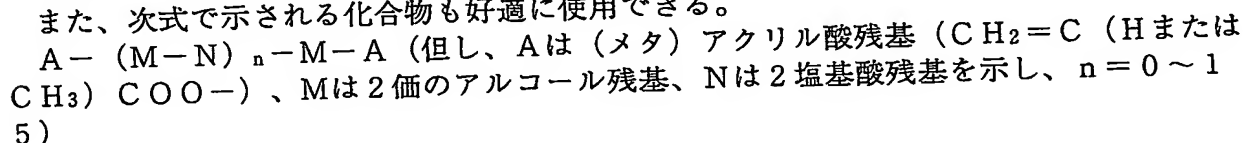


(但し R^3 = 炭素数 2~8 のオキシアルキル基もしくはエチレングリコール基、プロピレ
 ングリコール基を 1~10 繰り返したもの)

これらの具体例として、市販品のアロニックス M-240 ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$
 $n\div 4$)、同 M-245 ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $n\div 9$) (東亜合成化学工
 業 (株) 製)、KAYARAD HDDA ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$
 $-$)、同 NPGDA ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})-$)、同 TPGDA ($\text{R}^3=-$
 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$)、同 PEG 400 DA ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $n\div$
 8)、同 MANDA ($\text{R}^3=- (\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})-$)、同 HX-220 (R^3
 $=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $m+n=2$)、同 HX-620 (R^3
 $=- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $m+n=4$) (日本化薬 (株) 製) を挙
 げることができる。

【0024】

また、次式で示される化合物も好適に使用できる。



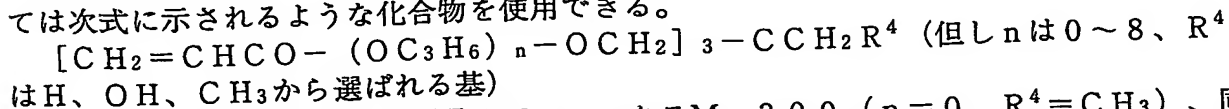
【0025】

これらの具体例として、オリゴエステルアクリレート (市販品として M-6100、同
 M-6200、同 M-6250、同 M-6300、同 M-6400、同 M-6500 (東
 亜合成化学工業 (株) 製) を挙げることができる。またその他の例として市販品の R-6
 04 (日本化薬 (株) 製)、V260、V312、V335HP (以上大阪有機化学工業
 (株) 製) 等を挙げることができる。

【0026】

エチレン性不飽和二重結合が 3 つ以上の重合性化合物:

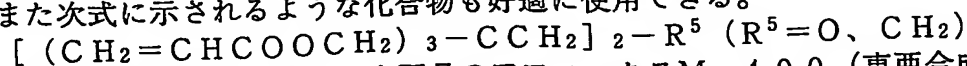
3 価以上のアルコールの (メタ) アクリル酸エステルを用いることができる。構造とし
 ては次式に示されるような化合物を使用できる。



これらの具体例として、市販品のアロニックス M-309 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$)、同
 M-310 ($n\div 1$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$) (東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD T
 MPTA ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$) (日本化薬 (株) 製)、V-295 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{C}$
 H_3)、V-300 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{OH}$) (大阪有機化学工業 (株) 製) を挙げることが
 できる。

【0027】

また次式に示されるような化合物も好適に使用できる。



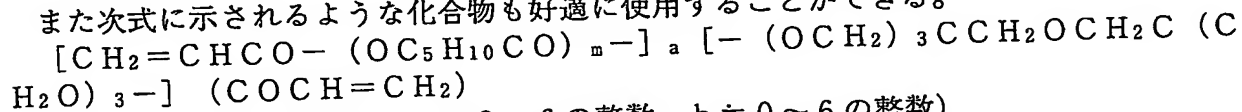
これらの具体例としては、市販品のアロニックス M-400 (東亜合成化学工業 (株)
 製) を挙げることができる。同様に次式に示されるような化合物も好適に使用できる。

$A-(X(A)-Y)_n-XA_2$ (但しAは(メタ)アクリル酸、Xは多価アルコール、Yは多塩基酸を示し、 $n=0\sim 15$)

具体例としては市販品のアロニックスM-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050(東亜合成化学工業(株)製)を挙げることができる。

【0028】

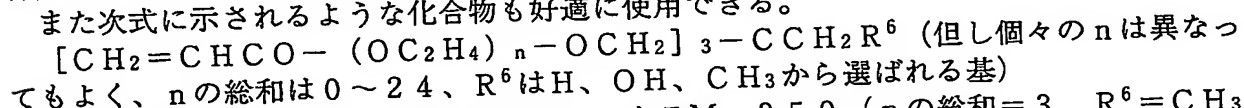
また次式に示されるような化合物も好適に使用することができる。



(但し $m=1$ もしくは2、 $a=2\sim 6$ の整数、 $b=0\sim 6$ の整数)

市販品としてはKAYARAD DPCA-20($m=1$ 、 $a=2$ 、 $b=4$)、同DPCA-30($m=1$ 、 $a=3$ 、 $b=3$)、同DPCA-60($m=1$ 、 $a=6$ 、 $b=0$)、同DPCA-120($m=2$ 、 $a=6$ 、 $b=0$)(以上日本化薬(株)製)が挙げられる。その他にV-360、同-GPT、同-3PA、同-400(大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

また次式に示されるような化合物も好適に使用できる。



これらの具体例として、市販品のアロニックスM-350(n の総和=3、 $R^6=CH_3$)、同M-360(n の総和=6、 $R^6=CH_3$)(東亜合成化学工業(株)製)、SR-502(n の総和=9、 $R^6=CH_3$)、SR-9035(n の総和=15、 $R^6=CH_3$)、SR-415(n の総和=20、 $R^6=CH_3$)(化薬サートマー(株)製)を挙げることができる。

【0029】

(B)成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

(B)成分は、効果の点から、(A)成分100重量部に対して好ましくは30~200重量部、より好ましくは50~150重量部とされる。

【0030】

(C)光重合開始剤

(C)成分を配合することにより、露光によって(C)成分が(A)成分に作用して露光部の(A)成分がアルカリ不溶性となる。これにより露光部と未露光部の溶解性の差異が生じ、これをアルカリ現像すると、前記未露光部がアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンが得られる。

【0031】

(C)成分としては、エチレン性化合物を反応せしめることが可能な光ラジカル重合開始剤、または本組成物内にエポキシ基が存在する場合はそれを反応せしめることが可能な光カチオン重合開始剤等を使用することができる。

光ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジネチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド等の過酸化物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォス

フィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類; 2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体などのイミダゾール類等が挙げられる。

また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61(チバガイギー(株)製)、ルシリンLR8728、TPO(BASF(株)製)、ダロキュア1116、1173(メルク(株)製)、ユベクリルp36(UCB(株)製)等を挙げることができる。

【0032】

また、光カチオン重合開始剤としては以下に示すような市販品を使用することができる。

ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるオプトマーSP-150、170(旭電化工業(株)製)、メタロセン化合物であるイルガキュア261(チバガイギー(社)製)等を挙げることができる。

【0033】

上述した種々の光重合開始剤の中で好ましい化合物としては、光ラジカル重合開始剤として、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類またはフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物と光カチオン重合開始剤のすべてを挙げることができる。

【0034】

(C)成分は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

(C)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して1~50重量部が好ましく、特に5~30重量部が好ましい。

【0035】

その他の任意成分

また、本発明のレジスト組成物には、その他の添加剤も適宜使用配合可能である。

例えば界面活性剤、接着助剤、有機酸もしくは酸無水物、充填材、着色剤、粘度調整剤等である。

なお、樹脂成分には、通常公知の重合禁止剤を少量添加する。よって、レジスト組成物には微量の重合禁止剤が含まれる。

【0036】

(D)有機溶剤

本発明のレジスト組成物は、前記(A)成分と、(B)成分、(C)成分、その他の任意成分等を(D)成分に溶解して用いることが好ましい。

【0037】

(D)成分としては、各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。

例えば、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソamilケトン、2-ヘプタノン、アセトフェノン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)などのケトン類; エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体; ジオキサンのような環式エーテル類; 及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

【0038】

これらの中でも、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン（より好ましくはメチルイソブチルケトン）から選ばれる 1 種または 2 種を含む (D) 成分が好ましい。好ましくはメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンから選ばれる 1 種以上含むものが好ましい。これら好ましい溶剤から選ばれる 1 種以上の (D) 成分中の好ましい含有量は 50 質量%以上である。

その理由は、レジスト組成物を支持体に滴下後、スピンして塗布する方法で塗布したときに、ビート長（レジスト端部（エッジ）の盛り上がり部分の長さ）が短く、エッジの盛り上がりを防ぐことができるからである。エッジの盛り上がりは素子を加工するための使用面積を低下させるため不都合である。また、エッジの盛り上がりはベークをすると特に顕著になる。また、厚膜のレジスト層においては、特に盛り上がりが顕著となり、問題となる。

これは、乾燥性が良好であるためであると推測される。

さらに、泡かみ（レジスト層の表面に泡が生じること）も生じにくい。

また、塗布均一性も良好である。

(D) 成分においては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンから選ばれる 1 種以上が 100 質量%であってもよいが、他の溶剤との混合溶剤とする場合、残りは、例えば上記の溶剤のうちの 1 種以上である。樹脂の重合溶媒として用いられるものであって、レジスト組成物の溶剤としても使用可能であり、処理が簡便で経済的であることから、例えばジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル等が好ましい。中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) が好ましい。

(D) 成分の使用量は、(A) 成分 100 重量部に対して 30 重量部以上、特に 40 重量部以上が好ましい。

【0039】

例えばスピンコート法を用いて、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上の膜厚を得るためには、(D) 成分の使用量は、レジスト組成物における固形分濃度が 30 質量%から 65 質量%になる範囲とすることが好ましい。

【0040】

本発明のレジスト組成物は、支持体上に、 $10\sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 120\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 80\mu\text{m}$ の膜厚のレジスト層を形成するのに適している。

本発明のレジスト組成物の用途としては、例えば、例えば回路基板の製造や、回路基板に実装する CSP（チップサイズパッケージ）等の電子部品の製造において、バンプやメタルポストなどの接続端子、配線パターン等の形成等が挙げられる。

【0041】

〔レジストパターンの形成方法〕

レジストパターンを形成するにあたっては、まず、支持体上にレジスト組成物からなるレジスト層を形成する。

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。該基板としては、例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、チタタンゲステン、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板やガラス基板などが挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金などが用いられる。

【0042】

具体的には、レジスト組成物を所定の基板（支持体）上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望のレジスト層を形成する。基板上への塗布方法は特に限定されず、スピンコート法等が用いられる。

加熱条件は、組成物各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は $70\sim 120^\circ\text{C}$ で $5\sim 20$ 分間程度であり、好ましくは $80\sim 100^\circ\text{C}$ である。乾燥時間が

短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く場合がある。

レジスト層の膜厚は、 $10\sim150\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim120\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim80\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。

【0043】

ついで、レジスト層に所定のパターンのマスクを介して、 $200\sim500\text{nm}$ の紫外線または可視光線を照射することにより、必要な部分のみ光硬化させる。

活性光線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。

また、X線、電子線なども活性エネルギー線として組成物の硬化に用いることができる。露光量は、組成物各成分の種類、配合量、乾燥膜厚によってこととなるが、高圧水銀灯使用の場合、 $100\sim500\text{mJ}/\text{cm}^2$ （（株）オーク製UV42で測定）である。

【0044】

ついで、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、露光部分のみ残存させ、パターンを形成させる。

現像液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等が用いられる。

【0045】

バンプ等の接続端子を形成する場合には、ついで、以下の様にメッキを行う

すなわち、得られたレジストパターンの非レジスト部（アルカリ現像液で除去された部分）に、例えばメッキなどによって金属などの導体を埋め込むことにより、メタルポストやバンプ等の接続端子を形成することができる。

なお、メッキ処理方法はとくに制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。メッキ液としては、とくにハンダメッキ、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ液が好適に用いられる。

残っているレジストパターンは、最後に、定法に従って、剥離液等を用いて除去する。

【実施例】

【0046】

以下に実施例を示してさらに詳細に説明する。なお「部」「%」は、特に断りがない限り、それぞれ「質量部」「質量%」である。

また、下記に説明するレジスト組成物のうち、サンプルA、D、E、F、G、Hは実施例である。サンプルB、Cは比較例である。

【0047】

（レジスト組成物の製造）

下記表1に示したモノマーを用いてラジカル重合した樹脂成分100質量部を、それぞれ下記組成に基づいて他の成分と混合し、レジスト組成物を製造した。

レジスト組成

光重合開始剤〔（C）成分〕：

2，2-ジメトキシー-1，2-ジフェニルエタン-1-オン（製品名イルガキュア651、チバスペシャリティケミカルズ社製） 8部

2-（オクロロフェニル）-4，5-ジフェニルイミダゾール2量体 4部

エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物〔（B）成分〕：

EO（エチレンオキサイド）変性トリメチロールプロパントリアクリレート（製品名アロニックスM-350、東亜合成社製）30部

ポリエチレングリコールジアクリレート（製品名NKエステルA-200、新中村化学社製）10部

N-ビニルピリドン（製品名アロニックスM-150、東亜合成社製）10部

その他の添加剤：

重合禁止剤メチルヒドロキノン0.1部

有機溶剤〔（D）成分〕：

PGMEA 50部
MIBK 50部

【0048】

2) レジスト層の形成→露光→現像→メッキの形成

下記の条件でレジスト層の形成(塗布→プリベーク)→露光→現像(レジストパターンの形成)→メッキの形成→レジストパターンの剥離を行った。

基板: 5インチ 銅基板

レジスト層の厚さ: $65\mu\text{m}$

プリベークの条件: 110°C -10min

露光条件: 露光装置 Canon PLA501F Hardcontact (製品名、キャノン社製), 露光量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$

現像条件: TMAH 0.8%水溶液, 5分浸漬

メッキ条件: 銅メッキ液 製品名 Cu200 (EEJA社製), 90分浸漬, 23°C , メッキの厚さ $40\mu\text{m}$

レジストパターンの剥離: 剥離液 製品名 Strip-710 (東京応化社製), 80°C , 20分浸漬

【0049】

【表1】

(A)成分のモノマー組成									
組成モノマー (質量部)	サンプル A	サンプル B	サンプル C	サンプル D	サンプル E	サンプル F	サンプル G	サンプル H	
ジシクロペンタニル メタクリレート	73	35	40	65	73	73	75	71	
メタクリル酸	12	10	20	12	12	12	12	12	
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	7	25	7	15	7	7	5	9	
スチレン		25							
1,3-ブタジエン		5							
n-ブチル アクリレート	4		4	4	4	4	4	4	
n-ブチル メタクリレート			25						
2-メトキシエチル アクリレート(n=1)	4		4	4			4	4	
メトキシジエチレン グリコール A(n=2)					4				
メトキシポリエチレン グリコール A(n=9)						4			
樹脂成分の 質量平均分子量	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000

3) 評価 1

現像後のレジストパターンの密着性、レジストパターンの解像性、現像後の現像残渣、メッキ性（濡れ性）、レジストパターンの剥離性について以下の基準で評価して、表 2 に結果を示した。

なお、密着性については異なる直径サイズ（範囲 20～80 μm 、10 μm 刻み）のドットパターンを形成して評価した。

解像性については異なる直径サイズ（範囲 20～80 μm 、10 μm 刻み）のホールパターンを形成して評価した。

【0051】

密着性 ○：直径30 μm 以下のドットパターンの密着が良好である。

△：直径60 μm 以下のドットパターンの密着が良好である。

×：ドットパターンが残らない。

解像性 ○：直径30 μm 以下のホールパターン内に残渣が残らない。

△：直径60 μm 以下ホールパターン内に残渣が残らない。

×：何れのサイズのパターンもホール内が解像してない。

現像残渣 ○：基板上にレジスト残渣が残らない。

△：基板上にレジスト残渣が少し残る。

×：基板上にレジスト残渣がかなり残る。

メッキ性 ○：ストレートな銅メッキされる。

△：銅メッキ速度が少し遅い。

×：銅メッキ速度が遅い。

剥離性 ○：80℃-20minで剥離できる。

△：80℃-20minで剥離残渣が残る。

×：剥離不能。

【0052】

【表 2】

評価条件	サンプル A	サンプル B	サンプル C	サンプル D	サンプル E	サンプル F	サンプル G	サンプル H
密着性	○	△	△	○	○	○	○	○
解像性	○	△	×	△	○	○	○	○
現像残渣	○	×	△	△	○	○	○	○
メッキ性(濡れ性)	○	×	△	△	○	○	○	○
剥離性	○	△	○	○	△	△	○	○

【0053】

表2に示した結果より、本発明に係るサンプルA、D、E、F、G、Hでは、サンプルB、Cと比較して、良好な結果が得られた。

【0054】

4) 評価2

サンプルAについて、表3に示す様に溶剤の種類を変更させて、エッジの盛り上がり等について以下の基準で評価した。

なお、ビード長とは上述の様に、レジスト端部（エッジ）の盛り上がり部分の長さである。

- | | |
|-----------|---|
| ビード長 | ◎: 5mm以下
○: 15mm以下 |
| エッジの盛り上がり | ◎: 30 μ m以下
○: 60 μ m以下 |
| 乾燥性 | ◎: 110℃-10min以下で乾燥
○: 110℃-20min以下で乾燥 |
| 泡かみ | ◎: 泡が無い
○: 塗布後にレジスト表面に泡が目視できる |
| 塗布性 | ◎: 100 μ m塗布において塗布均一性が $\pm 5\%$ 以内
○: 100 μ m塗布において塗布均一性が $\pm 10\%$ 以内 |

【0055】

【表3】

	PGMEA 単独	PGMEA/MIBK=50/50 (質量比)	PGMEA/MEK=50/50 (質量比)
ビード長	○	○	○
盛り上がり	○	○	○
乾燥性	○	○	○
泡かみ	○	○	○
塗布性	○	○	○

【0056】

表3の結果より、MIBK、MEKを用いることによりエッジの盛り上がり等のレジスト組成物塗布時の特性が向上することが確認できた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ネガ型の厚膜用ホトレジスト組成物において、アルカリ現像性を向上させる。

【解決手段】 (A) (a) (メタ)アクリル酸環状アルキルエステルから誘導される構成単位 61～90質量%と、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位とを有する樹脂成分、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、

(C) 光重合開始剤、及び

(D) 有機溶剤、

を含有することを特徴とする厚膜用ホトレジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-401563
受付番号	50301977231
書類名	特許願
担当官	塩原 啓三 2404
作成日	平成 15 年 12 月 17 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000220239

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地

【氏名又は名称】

東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100106909

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特

許事務所

【氏名又は名称】

棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】

100064908

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特

許事務所

【氏名又は名称】

志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】

100101465

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特

許事務所

【氏名又は名称】

青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】

100094400

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特

許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】

100106057

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特

許事務所

【氏名又は名称】

柳井 則子

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
新規登録
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017534

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-401563
Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse